

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 01 b, 25/34

C 05 b, 9/00

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.:

12 i, 25/34

16 a, 9/00

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 1924 284

Aktenzeichen: P 19 24 284.3

Anmeldetag: 13. Mai 1969

Offenlegungstag: 19. November 1970

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑲

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Natrium- und Kaliummagnesiumphosphat

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: Müller, Dr. Frank, 8091 Evenhausen

Vertreter: —

㉓

Als Erfinder benannt: Erfinder ist der Anmelder

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1 924 284

© 11. 70. 009 847/1720

4/90

BEST AVAILABLE COPY

Dr. Frank Müller

8091 Evenhausen

bei Wasserburg am Inn

Verfahren zur Herstellung von Natrium- und Kalium-magnesiumphosphat.

Für die Herstellung von Magnesiumnatriumphosphat wird in der Literatur die Reaktion

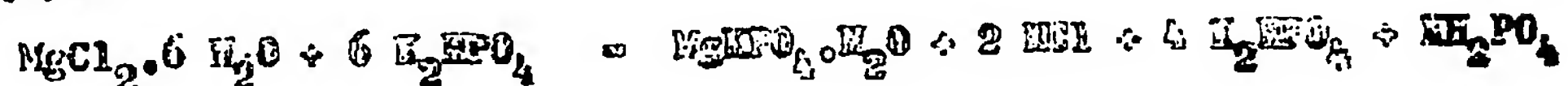


in einem diskontinuierlichen Verfahren beschrieben (1).

$\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird hergestellt, indem 1 Mol $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ mit 2 Mol K_2HPO_4 und 2 Mol KOH nach



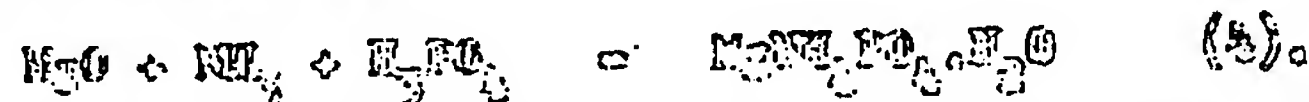
umgesetzt wird (2). Nach einem weiteren Verfahren (3) wird ein noch größerer Überschuß K_2HPO_4 benötigt, um nach 3 Tagen $\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu erhalten:



$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kann man nicht nur nach



herstellen, sondern auch nach



Diese Reaktion wird in wässriger Lösung durchgeführt, wobei einem Reaktor kontinuierlich $\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$ und NH_3 in solchen Verhältnissen von 1 : 1 = 1,15 : 1 = 1,33 zugeführt werden.

Dieselbe Reaktion



in wässriger Lösung ist nicht durchführbar, wie aus den Beispiele 1 und 2 ersichtlich.

Beispiel 1.

In 1 l Wasser werden 120 g KOH (3 Mol/l) und 373 g H_3PO_4 85 % (2 Mol) gelöst. Die Lösung wird am Stöcken erhitzt und es werden weiter 4 g MgO (0,2 Mol) zugegeben. Nach 3 Stunden werden weitere 37 g MgO (0,2 Mol) zugegeben. Die Lösung wird 5 Stunden bei 80 - 90°C geführt und anschließend filtriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen beträgt die Ausbeute 174 g Produkt, mit einem Na-Gehalt von 7,1 %. Theoretisch hätten entstehen können 169 g Produkt mit 13,5 % Na. 100000 / 1570

BAD ORIGINAL

Beispiel 2.

In 1 l Wasser werden 230 g H_3PO_4 85 %ig (2 Mol) und 226 g KOH (4 Mol) gelöst. Die Lösung wird unter Rühren zum Sieden erhitzt und es werden 4 g MgO zugegeben (0,1 Mol). Nach 3 Stunden werden innerhalb von 2 Stunden weitere 37 g MgO (0,91 Mol) zugesetzt und es wird anschließend 7 Stunden unter Rühren auf 80 - 90°C gehalten. Nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen fällt das Produkt in einer Ausbeute von 136 g an. Es enthält 13,8 % K. Theoretisch hätten 176 g $MgKPO_4 \cdot H_2O$ mit 22,1 % K entstehen müssen.

Überraschend war, daß MgO, H_3PO_4 und NaOH oder KOH aber sehr wohl miteinander reagieren, wenn die Reaktion mit möglichst wenig Wasser in einem Knetor durchgeführt wird. Dem Knetor kann die Phosphorsäure und die Kaliummenge flüssig zugeführt werden und das Magnesiumoxyd fest. Statt NaOH kann ebenso Na_2CO_3 verwendet werden. Die Konzentration der H_3PO_4 spielt nur insofern eine Rolle, als möglichst wenig Wasser verwendet werden soll, aber doch so viel, daß der Reaktionsbrei gut durch den Knetor zu einer gleichmäßig feinen und gleichmäßigen Emulsion aus Wasser und Öl wird. Je nach Verwendungszweck des Endproduktes kann die Kaliummenge mit einer Konzentration von 85 - 95 % verwendet werden, es kann auch ein Gemisch aus Phosphorsäure in solcher Konzentration verwendet werden, wie es wünschenswert ist. Für diese Reaktion stehen ein 1 l Wasser und 1 l Öl zur Verfügung. H_3PO_4 85 %ig oder 100 %ig kann 1 : 1 : 1 zugelegt.

Beispiel 3.

In 1 l Wasser werden 136 g $MgCl_2$ (0,91 Mol) gelöst. Die Lösung wird mit 226 g KOH (4 Mol) versetzt. Nach 3 Stunden wird die Masse in einem Knetor einer sehr feinen Emulsion aus Wasser und Öl untergebracht, bis der Brei kräftig weißlich gelblich wird. Die Emulsion wird getrocknet, Ausbeute 165 g.

zusammengesetzt:

	Prozent	Prozent
Mg	14,8 %	17,8 %
K	13,6 %	13,5 %
P	10,2 %	10,2 %
H_2O	15,9 %	15,3 %

Das Produkt wurde mit 1 l Wasser eine Stunde ausgekocht, erneut abgelaugt und getrocknet. Ausbeute: 148 g.

000047/1720

BAD ORIGINAL

Analyse:

	berechnet	%	gefunden
Na	13,6		11,8
H ₂ O	15,9		12,8 -

Beispiel 4:

In einem 10 Liter Horizontalknetter werden 4 kg H₃PO₄ 50 %ig mit 1,6 kg NaOH 50 %ig gemischt. Bei 85°C werden 800 g MgO eingeknetet. Der Knetendeckel ist geöffnet, sodaß das Wasser verdampfen kann. Nach einer Stunde nimmt der Brei eine krümelige Konsistenz an. Er wird auf Blechen bei 120°C getrocknet. Ausbeute: 3,35 kg. Das Produkt wird in 10 l Wasser suspendiert, nach einer Stunde abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 3,00 kg.

Analyse: Na 12,1 %

H₂O 13,7 %

Reinheit: 89 %

Genauso läßt sich die Reaktion mit KOH durchführen.

Beispiel 5:

4 kg H₃PO₄ 50 %ig werden in einem 10 Liter V₂A-Knetter mit 2,24 kg KOH 50 %ig vermischt. Anschließend werden bei 80 - 90°C 0,8 kg MgO eingeknetet. Es entsteht ein dünnflüssiger, gut knetbarer Brei, der nach 20 Minuten zu einer kristallinen krümeligen Masse erstarrt. Nach dem Trocknen bei 120° beträgt die Ausbeute 3,46 kg. Der K-Gehalt liegt bei 22,1 % 100 %. Das Produkt wird eine Stunde in 10 l Wasser bei 80° digeriert, filtriert und wieder getrocknet. Ausbeute: 3,18 kg.

Analyse: K 18,5 % = 84 %

H₂O 7,4 %

Dieses Verfahren läßt sich sowohl für MgNaPO₄·1,5 H₂O als auch für MgKPO₄·H₂O kontinuierlich gestalten.

Beispiel 6:

Einer beheizbaren Schnecke von 3 l Inhalt werden pro Stunde 8 kg einer 30 %igen NaH₂PO₄-Lösung zugeführt. Die NaH₂PO₄-Lösung wird in einem vorgeschalteten Gefäß durch Vermischen der nötigen Mengen H₃PO₄ und NaOH hergestellt, z.B.: 4 kg H₃PO₄ 50 %ig und 4 kg NaOH 20 %ig, oder 1,6 kg NaOH 50 %ig und 6,4 kg H₃PO₄ 31 %ig. Gleichzeitig werden der

008847/1720

BAD ORIGINAL

BEST AVAILABLE COPY

Schnecke 0,8 kg MgO trocken pro Stunde zugeführt. Der Reaktionsbrei wird auf 80 - 95°C gehalten. Der Schnechenauslauf mündet in ein Trockenrohr, in dem das Gut bei 140 - 150°C getrocknet wird. Nach 6 Stunden waren 22 kg Produkt angefallen mit folgender Analyse:

Mg 13,6 %
Na 13,0 %
P 17,8 %
H₂O 16,5 %

Eine Probe wurde in der 8 fachen Menge Wasser digeriert, danach abgesaugt und getrocknet. Der Na-Gehalt lag bei 11,7 %, d.h. 86 % des Na waren wasserunlöslich.

Das Produkt kann schon in der Reaktionsschnecke granuliert werden. Wenn man nach dem Trocknen sieht, fällt so ein Produkt mit einheitlicher Korngröße an. Der Siebabfall kann der Reaktionsschnecke wieder zugeführt werden.

Mit KOH anstelle von NaOH wird ein Produkt folgender Analyse erhalten:

Mg 13,0 %
K 21,7 %
P 17,2 %
H₂O 12,0 %

Eine mit der 8 fachen Menge Wasser digerierte Probe hatte nach dem Trocknen einen K-Gehalt von 18,3 %; es waren 83 % des K wasserunlöslich.

Eine Apparatur für die kontinuierliche Fertigung ist aus beiliegender Zeichnung zu ersehen: In Tank 1 befindet sich wässrige Phosphorsäure, in Tank 2 eine MOH-Lösung (M = Na oder K). Die Lösungen werden in Behälter 4 gemischt und laufen von 4 in Reaktionsschnecke 5. Gleichzeitig wird 5 aus dem Silo 3 festes MgO zugeführt. Die Reaktionsmasse läuft aus der Schnecke 5 in den Drehofentrockner 6 und von dort entweder in die Mühle 7 oder auf das Klassiersieb 8. Das Endprodukt wird in Silo 10 gesammelt. Das Über- und Unterkorn von Sieb 8 wird über den Behälter 9 wieder der Schnecke 5 zugeführt.

Die nach diesem Verfahren hergestellten Magnesium-Alkali-Phosphate sind ideale Vorratsdünger. Magnesiumnatriumphosphat ist darüber hinaus als solches oder im Gemisch mit anderen physiologisch wertvollen Salzen als Mineralfuttermittel geeignet.

009847/1720

BEST AVAILABLE COPY

BAD ORIGINAL

Ansprüche:

- 1) Verfahren zur Herstellung von Magnesiumnatriumphosphat oder Magnesiumkaliumphosphat mit mindestens 80 % Wasserunlöslichkeit, dadurch gekennzeichnet, daß MgO , H_3PO_4 und $NaOH$ bzw. KOH ($M = Na$ oder K) in wenig Wasser im Verhältnis 1 : 1 : 1 bzw. 0,9 miteinander in einem Schneckenreaktor reagieren.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß in dem Schneckenreaktor gleichzeitig granuliert wird.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung kontinuierlich gestaltet wird, indem dem Schneckenreaktor ein Mischgefäß für die Herstellung einer Mg_3PO_4 -Lösung ($M = Na$ oder K) vorgeschaltet und ein Trockner, eine Mühle und/oder ein Sieb nachgeschaltet werden.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 3 dadurch gekennzeichnet, daß das Über- und Unterkorn vom Sieb wieder der Reaktionsmischung zugeführt wird.
- 5) Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 und 4 dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentrationen der Phosphorsäure von 25 - 85 % und die der $NaOH$ ($M = Na$ oder K) von 20 - 80 % schwanken, so daß dem Reaktor eine 30 - 50 %ige, vorzugsweise eine 35 %ige Mg_3PO_4 -Lösung zugeführt wird.
- 6) Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4 und 5 dadurch gekennzeichnet, daß das anfallende Reaktionsprodukt nach dem Trocknen mindestens 80 % wasserunlösliches Na oder K enthält, und dadurch besonders geeignet für die Verwendung als Düngemittel wird.

000047/0720

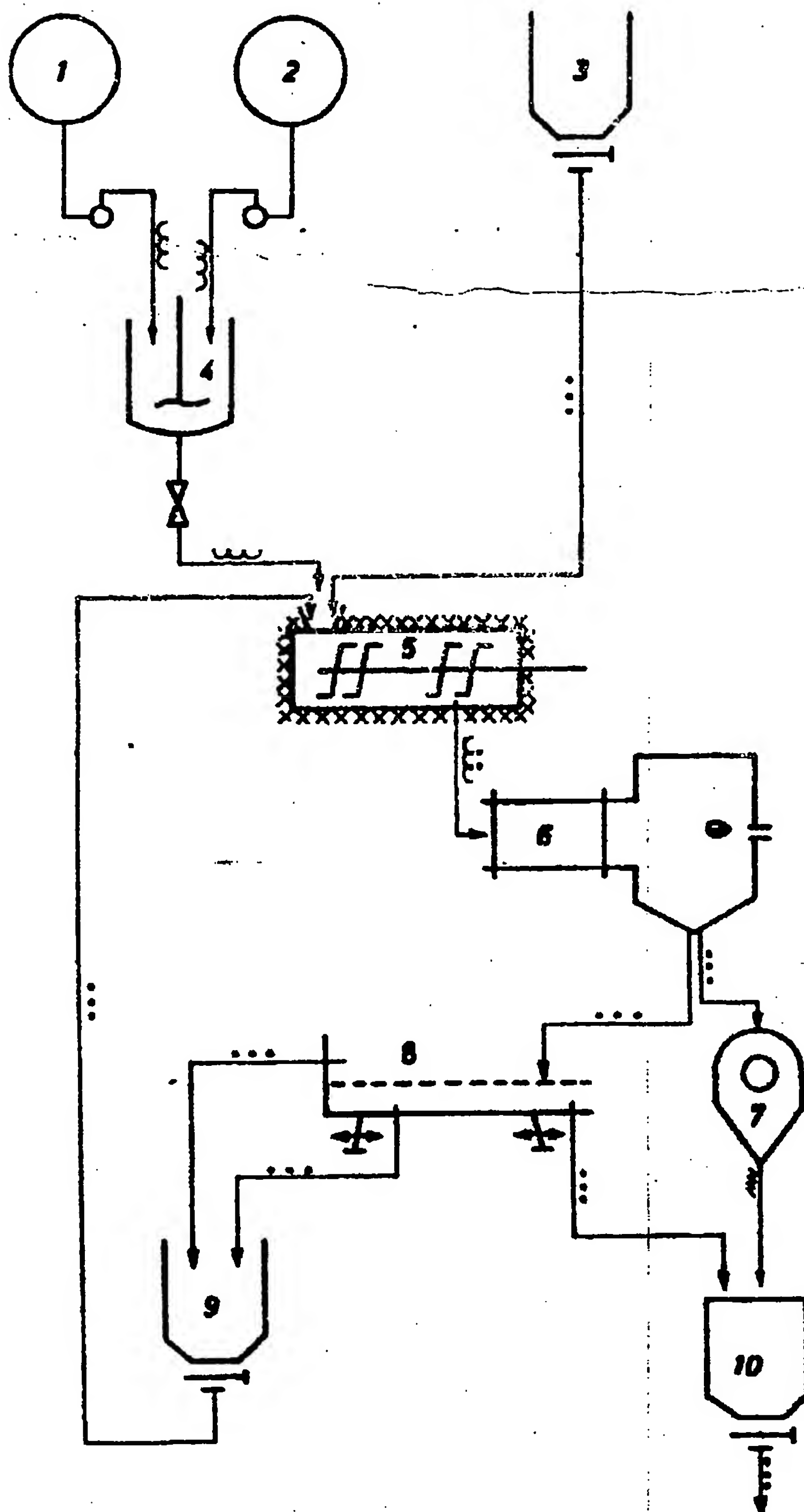
BEST AVAILABLE COPY

BAD ORIGINAL

Literaturverzeichnis.

- 1) Gmelin, 8. Aufl. 1939, Mg Teil B, System No. 27, Seite 444
- 2) Gmelin, 8. Aufl. 1939, Mg Teil B, System No. 27, Seite 465
- 3) H. Dassel und W.L. Badwell, J. chem. Soc. (London) 1937, 865
- 4) M.L. Salatsky u.a., U.S. Pat. 3 126 254, 24. 8. 1960
Brit. Pat. 941 983, 16. 1. 1963
~~Brit. Pat. 1032 712, 26. 2. 1965~~

7



009847/1720

ORIGINAL INSPECTED

BEST AVAILABLE COPY